Der Vesuvian in chemischer Beziehung

Von

Gustav Tschermak

w. M. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1919)

Das Mischungsgesetz der Vesuviane zu erkennen, ist bisher nicht gelungen, weil die Analysen zu keinen konstanten Verhältnissen führten. Die von Berzelius und von Magnus wahrgenommene Ähnlichkeit der Zusammensetzung mit jener des Granats, insbesondere des Grossulars, ist zwar nicht zu leugnen, doch macht sich ein Mehrgehalt an Silicium und Calcium bemerklich und es zeigt sich ein größeres Schwanken der Verhältnisse, als es bei anderen Silikaten beobachtet wird. Der von Rammelsberg und von Scheerer entdeckte Wassergehalt scheidet aber den Vesuvian von der Granatgruppe, während das Verhalten beim Erhitzen, wobei sich ein Aufschwellen und Ausstoßen von Wasserdampf bemerklich macht, eine gewisse Ähnlichkeit mit Zeolithen andeutet.

Daß die Vesuviane isomorphe Mischungen darstellen, ist wohl sicher, jedoch gelten hier außer den für wasserfreie Silikate vielfach bestätigten Vertretungen innerhalb der Oxyde von gleichem Typus auch solche, die in der Reihe der Zeolithe beobachtet werden.

Seit vierzig Jahren wurde von mir wiederholt der Versuch gemacht, dem hier herrschenden Mischungsgesetze auf die Spur zu kommen, doch hielt ich es anfänglich für möglich, die Zusammensetzung des Vesuvians durch eine allgemeine Formel darzustellen und die Abweichungen der Analysen durch Beobachtungsfehler zu erklären. Der erste Versuch

in dieser Richtung wird durch die Verhältnisse $Si_{10}Al_6Ca_{12}H_4O_{43}$ angedeutet, welche in der ersten Auflage meines Lehrbuches der Mineralogie 1884 als für den Vesuvian geltend angeführt wurden. Auf die Abweichung mancher Analysen war dabei keine Rücksicht genommen. Diese führte Rammelsberg, Weibull, Sjögren dazu, für den Vesuvian mehrere Formeln aufzustellen, doch ist in diesen das Verhältnis $Si_{10}Al_6$ ebenfalls als annähernd entsprechend zu erkennen. Eine befriedigende Übereinstimmung der so berechneten Zahlen mit den Daten der Analysen war jedoch nicht erreicht.

Ein neuer Versuch, der Lösung der hier gestellten Aufgabe näherzukommen, mußte nach den bisherigen Erfahrungen zur Annahme komplizierter Verbindungen führen. Als der geeignetste Weg schien mir jener zu sein, der von der Berechnung einiger Analysen ausging, die sich als besonders vertrauenswürdig erwiesen.

Ala und Monzoni.

Unter allen mir zu Gebote stehenden Vorkommen des Vesuvians boten sich Krystalle von Ala, die sich durch eine vollkommene Klarheit und ideale Reinheit auszeichneten, als besonders geeignetes Material dar, welches über die Zusammensetzung Aufschluß geben konnte. Diese übergab ich vor dem Jahre 1880 meinem nun verewigten Freunde E. Ludwig zur Analyse, deren Resultat unter 11) angeführt wird. Ein ebenfalls vollkommen reines Material vom Monzoni wurde von E. Ludwig und A. Renard mit dem Ergebnis unter 10) untersucht. Wenn die Zahlen für TiO_2, Fe_2O_3 und FeO mit jenen für SiO_2, Al_2O_3 und MgO vereinigt werden, so sind die Verhältnisse:

	Si	Al	Ca	Mg	H
für 10)	6·254	3·647	6·476	0·822	2·376
» 11)	6·218	3·694	6·536	0·803	3·208

Die Zahlen für Ca + Mg sind doppelt so groß als jene für Al:

10) 3·647 : 7·298 $q = 3·649$

11) 3·694 : 7·399 $q = 3·678$

Wird von der Summe Al + Ca + Mg ein Drittel genommen, so ergeben sich die Beträge q als wahrscheinlich genauere Werte von Al. Nach Division der zuerst angeführten Verhältnisse durch q ergeben sich für die beiden Analysen die Zahlen:

	Si	Al	Ca + Mg	H
10)	1·714 :	1 :	2 :	0·651
11)	1·691 :	1·004 :	1·995 :	0·872

Für Wasserstoff ist die kleinere Zahl anzunehmen, weil nach der von Ludwig befolgten Sipöcz'schen Methode die Wasserbestimmung etwas zu groß ausfällt. Das Verhältnis Si : Al betreffend ist zu bemerken, daß 17 : 10 das wahrscheinlichste ist, weil die benachbarten Werte teils zu stark von dem gefundenen Verhältnis abweichen, teils auf ungerade Zahlen für Al führen:

1·666 = 10 : 6
1·692 = 22 : 13
1·700 = 17 : 10
1·714 = 12 : 7
1·727 = 19 : 11
1·733 = 26 : 15
1·750 = 7 : 4

Demnach wären die Verhältnisse 17 : 10 : 20 : 6 als den beiden Analysen am besten entsprechend zu betrachten. Werden dieselben in der Weise reduziert, daß auch für Mg O + FeO die äquivalente Menge Ca eingesetzt und alles auf die gefundene Analysensumme gebracht wird, so ergeben sich die folgenden Zahlen:

	Monzoni	Ala	$Si_{17}Al_{10}Ca_{20}H_6O_{72}$	Monzoni	Ala
SiO_2	37·81	37·64	37·80	+0·01	−0·16
Al_2O_3 ...	18·69	18·95	18·85	−0·16	+0·10
CaO	41·04	41·32	41·36	−0·32	−0·04
H_2O	2·14	2·90	1·99	+0·15	+0·91
	99·68	100·81	100		

Die Übereinstimmung der Beobachtung und der Rechnung ist eine vollkommene, nur in der Zahl für H_2O in Ala ergibt sich eine größere Differenz. Nach dem vorher Gesagten scheint hier der Überschuß von der angewandten Methode herzurühren und dadurch auch der Überschuß der Analysensumme bewirkt zu sein.

Die Oxyde MgO und FeO dürften nicht zur Gänze das CaO vertretend anzunehmen sein, sondern zum Teil in einem bestimmten Verhältnis zu den übrigen Oxyden stehen. Es wäre zu entscheiden, welcher der geringste Betrag ist, mit welchem diese Oxyde auftreten. Aus dem Vergleich der später anzuführenden Analysen der ähnlich zusammengesetzten Vesuviane kann mit großer Wahrscheinlichkeit abgeleitet werden, daß dieses Minimum von MgO + FeO ungefähr ein Zehntel der Summe Ca + MgO + FeO beträgt, wonach für solche Vorkommen die speziellere Formel

$$Si_{17}Al_{10}Ca_{18}Mg_2H_6O_{72}$$

zu gelten hätte. Die entsprechende Berechnung stellt sich wie folgt:

	Monzoni	Ala	$Si_{17}Al_{10}Ca_{18}Mg_2H_6O_{72}$	Monzoni	Ala
SiO_2 . .	38·31	38·13	38·25	+0·06	−0·12
Al_2O_3 . .	18·94	19·19	19·06	−0·12	+0·13
CaO . . .	36·89	37·26	37·66	−0·77	−0·40
MgO . .	3·37	3·29	3·01	+0·36	+0·28
H_2O . . .	2·17	2·94	2·02	+0·15	+0·92
	99·68	100·81	100		

Die Rechnung stimmt mit den Beobachtungen befriedigend überein. Der Betrag der gefundenen Oxyde MgO ist etwas größer als der von der Rechnung geforderte und dementsprechend der Betrag von CaO etwas kleiner, woraus man schließen darf, daß ein kleiner Teil des MgO an Stelle von CaO tritt. Bezüglich des H_2O gilt das früher Gesagte.

Somit kann die Formel $Si_{17}Al_{10}Ca_{18}Mg_2H_6O_{72}$ als der getreue Ausdruck der Zusammensetzung beider Vesuviane betrachtet werden.[1]

Gliederung der Vesuvianverbindung.

Bei dem Mangel jeder experimentellen Grundlage bezüglich einer Synthese dieser Verbindung bleibt jeder Versuch, den Aufbau derselben aus einfacheren Komponenten zu ergründen, darauf beschränkt, aus den übrigen Erfahrungen und aus Analogien Schlüsse zu ziehen.

Die Ähnlichkeit mit Granat, insbesondere mit Grossular, ist eine weitgehende, sowohl hinsichtlich der äußeren physikalischen Eigenschaften als auch bezüglich der prozentischen Zusammensetzung und der Zerlegungsprodukte beim Schmelzen. Das oft beobachtete Zusammenvorkommen von Vesuvian und Granat in der Art, als ob die beiden aus derselben Lösung entstanden wären, macht es wahrscheinlich, daß der Vesuvian zum Teil aus derselben Grundsubstanz besteht. Eine fernere leitende Idee geht aus der Erfahrung hervor, daß nicht wenigen der tetragonalen holoedrischen Krystalle eine solche Zusammensetzung zukommt, daß ihre Formel eine Gliederung nach dem Prinzip $4A:B$ gestattet, wobei im ersten Gliede die Anordnung der Atome in den äquatorialen Ebenen, im zweiten jene in den axialen Richtungen angezeigt erscheint.[2]

Im vorliegenden Falle führen diese Betrachtungen zu einer Gruppierung von folgender Art:

$$Si_{17}Al_{10}Ca_{18}Mg_2H_6O_{72} = 4\,Si_3Al_2Ca_3O_{12}\,.\,Si_5Al_2Ca_6Mg_2H_6O_{24}\,.$$

Das erste Glied wäre Granatsubstanz. Das zweite Glied in einfachen Verbindungen aufzulösen, kann gelingen auf Grund der Erfahrung, daß der Vesuvian oft von Orthochloriten,

---

[1] Zu bemerken wäre noch, daß von Wherry und Chapin (Zeitschr. f. Kryst., 48 [1911], 126) für Monzoni 0·54 % B_2O_3, für Ala 0·15 % und von Vogel für Ala 0·36 % K_2O und 0·29 % Na_2O angegeben wurden. Es bleibt aber fraglich, ob das Material dieser Bestimmungen mit dem von Ludwig und Renard untersuchten identisch war. Auf die berechneten Verhältnisse haben diese Bestimmungen keinen Einfluß.

[2] Tschermak's Mineralog. u. petrogr. Mitt., 22 (1903), 393.

insbesondere von Klinochlor oder Pernin, auch von Serpentin, begleitet ist und bisweilen in Klinochlor verwandelt erscheint.[1] Die Zusammensetzung der Orthochlorite aus Amesitsubstanz $SiAl_2Mg_2H_4O_9$ = At und Serpentinsubstanz $Si_2Mg_3H_4O_9$ = Sp gibt einen Fingerzeig, wie jenes zweite Glied, von dem die Chloritbildung auszugehen scheint, aufzufassen sei:

$$Si_5Al_2Ca_6Mg_2H_6O_{24} = 2\,Si_2Ca_3H_2O_8 + SiAl_2Mg_2H_2O_8.$$

Die einzelnen Gruppen sind solche, die auch für sich auftreten können. Sie wären als durch Nebenvalenzen verbunden zu denken, ein Fall, der auch bei anderen salzartigen Verbindungen eintritt wie beim Polyhalit

$$2\,CaSO_4 . MgSO_4 . K_2SO_4 . 2\,H_2O.$$

Die Granatsubstanz überwiegt bei weitem, dem Gewichte nach mit 67% gegenüber 33%, welche auf die beiden übrigen Silikate entfallen.

Die übrigen Analysen.

Ungefähr ein Drittel der hier benutzten Analysen stimmt in den Verhältnissen der Oxyde mit den vorgenannten genau oder annähernd überein, die anderen ergeben einen höheren oder geringeren Siliciumgehalt. Im folgenden sind zuerst die aus den Daten jeder Analyse berechneten Atomzahlen angeführt in der Art, daß die meistens geringen Beträge von TiO_2 zu jenen für SiO_2 gezogen, die Beträge für Fe_2O_3 und B_2O_3 zu jenen für Al_2O_3 gerechnet, ferner die aus FeO und MnO erhaltenen Zahlen mit jenen für MgO, endlich die Zahlen für K_2O mit jenen für Na_2O vereinigt erscheinen.

Si	Al	Ca	Mg	H	Na	F
1 *a.* Matterhorn:						
6·419	3·494	6·285	0·697	3·008	0·342	...
1 *b.* Matterhorn:						
6·301	3·520	6·278	0·700	3·008	0·432	...

[1] Blum, Pseudomorphosen, 4. Nachtrag, p. 82, 86.

Si	Al	Ca	Mg	H	Na	F
2. Almunge:						
6·308	3·932	6·005	0·499	2·331	0·305	...
3. Frugart:						
6·519	3·717	6·238	0·848	0·611	0·040	0·911
4. Göpfersg.:						
6·248	3·653	5·910	0·986	2·575	0·247	0·686
5. Sandford:						
6·217	3·486	6·035	1·008	1·388	0·622	1·010
6. Cziklowa:						
6·286	3·693	6·311	0·686	3·000	0·118	...
7. Susatal:						
6·212	3·710	6·417	0·489	3·774	...	...
8. Silver Peak:						
6·185	3·839	6·243	0·590	1·843	0·040	0·463
9. Ala:						
6·216	3·718	6·126	0·969	3·175	0·170	0·334
10. Monzoni:						
6·254	3·647	6·476	0·822	2·376	...	...
11. Ala:						
6·218	3·693	6·536	0·803	3·208	...	...
12. Parker Sch.						
6·038	3·628	5·923	1·062	4·163	0·148	0·190
13. Telemarken:						
6·307	3·860	6·431	0·795	0·744	0·077	0·905
14. Eck:						
6·134	3·596	6·237	1·261	1·277	0·434	0·695
15. Arendal:						
6·140	3·672	6·330	1·001	1·088	0·202	0·732
16. Canzacoli:						
6·018	3·674	6·422	0·841	3·785	0·487	...

Si	Al	Ca	Mg	H	Na	F
17. Paringu:						
6·002	3·653	6·115	1·184	3·197	...	...
18. Arendal:						
5·879	3·857	6·066	1·396	3·486	...	...
19. Vesuv:						
6·568	2·752	6·342	1·079	2·957	0·395	...
20. Zermatt:						
6·367	3·471	6·319	0·766	3·086	0·198	...
21. Haslau:						
6·301	3·467	6·272	1·014	0·982	0·455	0·850
22. Tennberget:						
6·263	3·533	6·252	1·020	0·085	0·419	0·905
23. Ecker:						
6 245	3·453	6·386	0·964	0·966	0·299	0·710
24. Vesuv:						
6·224	3·489	6·330	0·998	2·187	0 297	0·884
25. Vaticha:						
6·156	3·500	6·460	0·974	3·475	0·084	0·242
26. Vesuv:						
6·132	3·642	6·362	1·027	1·462	...	0·570
27. Cziklowa:						
6·151	3·618	6·521	1·063	2·897	0·167	...
28. Concepcion:						
6·067	3·527	6·492	1·053	3·186	0·127	...
29. Ecker:						
6·039	2·975	6·838	0·957	0·988	...	...
30. Harstigen:						
5·867	3·013	6·096	1·767	1·621	0·248	1·047
31. Wilui:						
6·134	3·469	6·387	1·729	1·488	0·145	0·116

Literaturnachweis: P. Jannasch, Zeitschr. f. Kryst., 10 (1885), 112; E. Ludwig und A. Renard, ebenda, 11 (1886), 111; J. H. Vogel, 17 (1890), 215; G. Lindström, 19 (1890), 430; G. Nordenskiöld, 20 (1892), 375; A. Stenberg, 20 (1892), 373; M. Weibull, 25 (1896), 1; R. Mauzelius, 28 (1897), 507; P. Weingarten und P. Jannasch, 29 (1898), 298, und 30 (1899), 646; G. Murgoci, 36 (1902), 655; G. Steiger, 38 (1904), 680 und 47 (1910), 583, und U. S. Geol. Survey Bull., 419 (1910), 271; W. Seyfarth, Geogn. Jahreshefte, 21, München (1908), 97; A. Cossa, Zeitschr. f. Kryst., 45 (1908), 143; M. Dittrich, ebenda, 51 (1913), 540; R. Mauzelius, Zentralbl. f. Min., 1915, 203.

Nicht benutzte Analysen: In der von Jannasch besorgten, in Dölter's Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, enthaltenen Zusammenstellung von Vesuviananalysen sind ältere und neuere Bestimmungen unter Nr. 1 bis 78 aufgeführt, von denen die folgenden hier nicht berechnet wurden. *a)* Analysen nach alter Methode: 1 bis 11, 14 bis 29, 31, 34, 48, 68, 75, 76, 77; *b)* minder zuverlässige: 35, 46, 54, 55, 56; *c)* unvollständige: 49, 50, 71, 79 bis 82; *d)* solche an derben Vorkommen: 52, 73; *e)* mit vorher angeführten, bis auf den Wassergehalt identischen Analysen: 41 bis 44 und 63. Bezüglich der Auswahl der Beobachtungen kann ich auf die von mir schon früher[1] entwickelten Grundsätze verweisen.

Die Verhältnisse der Atomzahlen.

Bei der Berechnung der Vesuviane von Ala und Monzoni hat sich ein bestimmtes Verhältnis von Al : Ca + Mg ergeben, das fast genau 1 : 2 ist. Bei den übrigen Analysen zeigt sich annähernd oder genau dasselbe, daher der Versuch angezeigt ist, wie in jenem Falle auch im folgenden ein Drittel der Summe Al + Ca + Mg als Grundwert anzunehmen, um vergleichbare Verbindungsverhältnisse zu gewinnen. Wegen der Variabilität von Ca : Mg erscheint es ratsam, die Atomzahlen dieser beiden zu vereinigen und den Quotienten unter R

[1] Diese Sitzungsber., Abt. I, 127 (1918), 192.

anzuführen. Die einwertigen Elemente H, Na, F können vorläufig nur in summa unter H′ in Rechnung genommen werden, weil jetzt noch jeder Anhaltspunkt für die Ermittlung der entsprechenden Verbindungen fehlt.

Bei der Zusammenstellung der so erhaltenen Zahlen macht sich ein Unterschied bemerkbar, indem Al entweder gleich oder größer als 10 erscheint oder aber kleiner als dieser Betrag.

$Al \gtreqless 10,\ R \lesseqgtr 20$

	Si	Al	R	H′	
1.	18·18	10·03	19·97	9·19	Matterhorn, Weingarten
2.	18·13	11·30	18·70	6·70	Almunge, Mauzelius
3.	18·10	10·31	19·68	4·33	Frugart, Lindström
4.	17·77	10·39	19·61	9·98	Göpfersgrün, Seyfarth
5.	17·71	9·93	20·07	8·63	Sandford, Vogel
6.	17·64	10·36	19·64	8·75	Cziklowa, Weibull
7.	17·55	10·48	19·52	10·66	Susatal, Cossa
8.	17·35	10·17	19·83	5·17	Silver Peak, Steiger
9.	17·25	10·32	19·69	9·21	Ala, Vogel
10.	17·14	10·00	20·00	6·51	Monzoni, Renard
11.	16·91	10·04	19·96	8·72	Ala, Ludwig
12.	17·07	10·25	19·74	12·47	Franklin Furnace, Steiger
13.	17·07	10·45	19·55	4·54	Telemarken, Lindström
14.	16·98	9·95	20·05	6·66	Eck, Vogel
15.	16·74	10·01	19·99	5·51	Arendal, Vogel
16.	16·51	10·08	19·92	9·13	Canzacoli, Vogel
17.	16·44	10·00	20·00	8·76	Paringu, Murgoci
18.	15·58	10·22	19·78	9·24	Arendal, Nordenskiöld

$Al < 10,\ R > 20$

	Si	Al	R	H′	
19.	19·37	8·12	21·88	8·77	Vesuv, braun, Weingarten
20.	18·10	9·86	20·14	9·34	Zermatt, Vogel
21.	17·58	9·68	20·33	6·39	Haslau, Vogel

	Si	Al	R	H'	
22.	17·40	9·81	20·19	3·91	Tennberget, Weibull
23.	17·34	9·59	20·41	5·36	Ecker, Vogel
24.	17·26	9·68	20·33	9·33	Vesuv, gebl., Weingarten
25.	16·89	9·60	20·40	9·53	Vaticha, Mauzelius
26.	16·87	9·90	20·10	5·52	Vesuv, Jannasch
27.	16·47	9·69	20·30	8·21	Cziklowa, Vogel
28.	16·44	9·56	20·44	8·98	Concepcion, Dittrich
29.	16·26	8·01	20·99	5·45	Ecker, Stenberg
30.	16·18	8·31	21·69	8·04	Harstigen, Mauzelius
31.	15·88	8·98	21·05	3·83	Wilui, Weingarten

Aus dieser Übersicht ist zu erkennen, daß der relative Gehalt an Si und Al um das zuerst gefundene Verhältnis $Si_{17}Al_{10}$ schwankt, der Betrag für H' keinen Zusammenhang mit diesem Verhältnis wahrnehmen läßt. Letzteres wird erklärlich dadurch, daß die Wasserbestimmung nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, ferner daß sowohl durch die mikroskopischen Wassereinschlüsse als durch die beginnende Zersetzung der Wassergehalt gegenüber dem normalen und ursprünglichen vergrößert erscheint. Das verhältnismäßig kleine Verbindungsgewicht H_2O vergrößert bei der Berechnung den Beobachtungsfehler ganz erheblich. Die Bestimmung der Alkalien und des F fehlt in mehreren Analysen, daher H' hier wahrscheinlich nicht die richtige Zahl darstellt. Auf den Betrag von H', der eine provisorische Zusammenfassung von H, Na, F bietet, kann demnach kein besonderes Gewicht gelegt werden. Wird ein statistisches Verfahren angewandt, so ergibt sich als Mittel der angeführten Analysen für H' ungefähr die ungerade Zahl 7. Ich habe mit Rücksicht auf das vorher Gesagte die Zahl 6 angenommen.

Isomorphe Substitutionen.

Mehrere Analysen deuten darauf, daß im Vesuvian bei gleichbleibender äußerer Form eine Substitution von $SiRO_3$ durch Al_2O_3 eintreten kann:

	Si	Al	R	H'
18.	15·6	10·2	19·8	9·2
29.	16·3	8·0	21·0	5·5

ebenso in

	Si	Al	R	H'
1.	18·2	10	20	9·2
19.	19·4	8·1	21·9	8·8

Diese Art der Substitution gleicht jener im Orthochlorit, welcher eine isomorphe Mischung darstellt von:

$Si\,Mg\,O_3\,.\,Si\,Mg_2\,H_4O_6$ Serpentinsilikat
$Al_2O_3\,.\,Si\,Mg_2\,H_4O_6$ Amesitsilikat

Auch der Aluminiumaugit als isomorphe Mischung zweier Silikate liefert ein Beispiel:

$Si\,Ca\,O_3\,.\,Si\,Mg\,O_3$ Diopsid
$Al_2O_3\,.\,Si\,Mg\,O_3$ Hypothetisches Silikat

Substitutionen solcher Art mögen weiterhin als chloritische bezeichnet werden. Die Zahl der Sauerstoffatome wird hier nicht geändert.

Eine andere gleichzeitig eintretende Erscheinung besteht in der Steigerung des Siliciumgehaltes ohne Veränderung der übrigen Verhältnisse, wie solche in einer größeren Zahl der Vesuviananalysen zutage tritt, z. B.

	Si	Al	R	H'
6.	17·6	10·4	19·6	8·7
18.	15·6	10·2	19·8	9·2

auch in folgenden:

	Si	Al	R	H'
3.	18·1	10·3	19·7	4·3
10.	17·1	10·0	20·0	6·5
17.	16·4	10·0	20·0	8·7

Diese Zunahme von $Si\,O_2$ kann als eine Substitution von Kieselsäuren wie $Si_2H_2O_5$ oder $Si\,H_2O_3$ gegen H_2O aufgefaßt

werden. Sie ist von derselben Art wie jene in Zeolithen,[1] wofür als Beispiele:

Im Analcim $Si_6Al_2Na_2H_4O_{18}$, im Chabasit $Si_4Al_2CaH_{12}O_{18}$
$Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$, $Si_3Al_2CaH_{12}O_{16}$

Diese Art der Substitution soll als die zeolithische bezeichnet werden. Bei dieser ändert sich die Zahl der Sauerstoffatome.

Die angeführten Analysen zeigen, daß die Zusammensetzung der Vesuviane von mittlerem Si-Gehalte der Formel $Si_{17}Al_{10}R_{20}H_6O_{72}$ entspricht. In den übrigen schwankt der Si-Gehalt zwischen Si_{19} und Si_{15}, der Al-Gehalt zwischen Al_8 und Al_{12}, der Gehalt an zweiwertigen Oxyden zwischen 21 und 19, wobei der gesamte Betrag für Aluminium und dem doppelten Betrag für R immer = 50.

Komponenten der Vesuviane.

Die Analysen der Vesuviane von Ala und Monzoni führten auf das Verhältnis $Si_{17}Al_{10}R_{20}H_6O_{72}$, welchem die unter 6. angeführte nahesteht. Andere Analysen geben benachbarte Verhältnisse an:

	Si	Al	R	H'
6.	17·6	10·4	19·6	8·7
18.	15·6	10·2	19·8	9·2
29.	16·3	8·1	21·0	5·5
2.	18·1	11·3	18·7	6·7

Die Analyse 18. unterscheidet sich von 6. durch den Gehalt an Si zufolge zeolithischer Substitution und deutet auf das Bestehen des Verhältnisses $Si_{15}Al_{10}R_{20}H_6O_{68}$. Aus letzterem leitet sich gemäß einer chloritischen Substitution die Analyse 29. ab und diese leitet auf $Si_{16}Al_8R_{21}H_6O_{68}$. Durch den Mehrgehalt von Si_2O_4 würde sich aus den zuerst angeführten Analysen das Verhältnis $Si_{19}Al_{10}R_{20}O_{76}$ ableiten und

[1] Diese Sitzungsber., Abt. I, 127 (1918), 58 und 67.

durch die chloritische Substitution einerseits $Si_{20}Al_8R_{21}H_6O_{76}$, andrerseits das Verhältnis $Si_{18}Al_{12}R_{19}H_6O_{76}$, welchem die Analyse 2. sich nähert. Als Verhältnisse, die der Berechnung der Analysen zugrunde gelegt werden können, erscheinen demnach die folgenden:

A. $Si_{20}Al_8R_{21}H_6O_{76}$
B. $Si_{19}Al_{10}R_{20}H_6O_{76}$
C. $Si_{18}Al_{12}R_{19}H_6O_{76}$
D. $Si_{16}Al_8R_{21}H_6O_{68}$
E. $Si_{15}Al_{10}R_{20}H_6O_{68}$

Das zuerst angeführte Verhältnis $Si_{17}Al_{10}R_{20}O_6O_{72}$ erscheint jetzt als Mittel von zweien, nämlich $^1/_2(C+D)$ und ist demnach für die Berechnung der Analysen nicht erforderlich. Ebenso ist das Verhältnis *B* als $^1/_2(A+C)$ entbehrlich, für die später anzuführende Berechnung aber bequem.

Die vier Formeln *A*, *C*, *D* und *E* würden genügen, um alle beobachteten Verhältnisse abzuleiten, jedoch schließt dies nicht aus, daß auch andere Formeln gefunden werden, die dazu tauglich wären. Jenen vier kommt aber die größere Wahrscheinlichkeit zu, weil sie die einfachsten Beziehungen darbieten. Es ist daher anzunehmen, daß dieselben bestimmte Verbindungen angeben, deren Mischung im Vesuvian vorliegt.

Berechnung der einzelnen Analysen.

Aus den zuvor genannten vier Verhältnissen lassen sich die hier benutzten Analysen genau oder mit geringen Abweichungen berechnen. Anfangs hatte ich fünf Verbindungen angenommen und die Rechnung dementsprechend durchgeführt. Im nachstehenden sind die so erhaltenen Ergebnisse angeführt, um die Mühe einer neuerlichen Umstellung zu ersparen.

α. $Si_{20}Al_8R_{21}H_6O_{76}$
β. $Si_{19}Al_{10}R_{20}H_6O_{76}$
γ. $Si_{18}Al_{12}R_{19}H_6O_{76}$
δ. $Si_{16}Al_8R_{21}H_6O_{68}$
ε. $Si_{15}Al_{10}R_{20}H_6O_{68}$

In allen diesen Verbindungen ist die Summe $Al + 2R = 50$. Dies kann für jede einzelne Analyse nicht zutreffen, weil anfänglich $Al : R = 1 : 2$ angenommen wurde, was nur annähernd gilt, und weil durch die Verdopplung des Betrages R mit Rücksicht auf die zukommenden Beobachtungsfehler die Abweichung der Rechnung von dem Befunde stark vergrößert wird. Bei Anwendung der statistischen Methode können die Fehler sich ziemlich ausgleichen. In der Tat ergibt das Mittel der angeführten Analysen für $Al + 2R$ den Betrag 50·1. Bei der nachfolgenden Berechnung kommen manche der minder genauen Beobachtungen besser weg, als sie es verdienen, weil überall die Zahl der Variablen vier bis sechs beträgt, also die Rechnung den Analysen leichter angepaßt werden kann.

Die Berechnung der Faktoren α, β, γ, δ, ε folgt den Gleichungen $Si = 20\alpha + 19\beta + 18\gamma + 16\delta + 15\varepsilon$ usw. Die Summe $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon$ ist 1 oder nahezu 1. Im nachstehenden ist ausnahmsweise der 100fache Betrag angeführt.

$Al \gtreqless 10$, $R \lesseqgtr 20$

	Si	Al	R	H'	
1.	18·18	10·03	19·97	9·11	Matterhorn, Weingarten
	18·2	10·0	20·0	6·0	$\beta = 80$, $\varepsilon = 20$
2.	18·13	11·30	18·70	6·70	Almunge, Mauzelius
	18·02	11·20	19·00	5·90	$\gamma = 83·2$, $\alpha = 15·2$
3.	18·10	10·31	19·68	4·33	Frugart, Lindström
	18·10	10·30	19·51	6·04	$\beta = 63·8$, $\varepsilon = 24·6$, $\gamma = 12·2$
4.	17·77	10·39	19·61	9·98	Göpfersgrün, Seyfarth
	17·24	10·48	19·76	6·00	$\beta = 38$, $\varepsilon = 38$, $\gamma = 24$
5.	17·71	9·93	20·07	8·63	Sandford, Vogel
	17·7	10·0	20·0	6·0	$\beta = 67·5$, $\varepsilon = 32·5$
6.	17·64	10·36	19·64	8·75	Cziklowa, Weibull
	17·64	10·31	19·56	6·00	$\beta = 52$, $\varepsilon = 26$, $\gamma = 21$
7.	17·55	10·48	19·52	10·66	Susatal, Cossa
	17·56	10·48	19·51	6·00	$\beta = 46$, $\gamma = 29$, $\varepsilon = 24$

	Si	Al	R	H'	
8.	17·35	10·17	19·83	6·58	Silver Peak, Steiger
	17·10	10·20	19·90	6·00	$\beta = 45$, $\varepsilon = 45$, $\gamma = 10$
9.	17·25	10·32	19·69	9·28	Ala, Vogel
	17·33	10·38	19·81	6·00	$\beta = 44$, $\varepsilon = 37$, $\gamma = 19$
10.	17·14	10·00	20·00	6·51	Monzoni, Renard
	17·0	10·0	20·0	6·0	$\beta = 50$, $\varepsilon = 50$
11.	16·91	10·04	19·96	8·72	Ala, Ludwig
	17·0	10·0	20·0	6·0	$\beta = 50$, $\varepsilon = 50$
12.	17·07	10·25	19·74	12·47	Parker-Schacht, Steiger
	17·11	10·25	19·80	6·0	$\beta = 45·3$, $\varepsilon = 42·2$, $\gamma = 14$
13.	17·07	10·45	19·55	4·54	Telemarken, Lindström
	17·06	10·47	19·53	5·94	$\beta = 35$, $\varepsilon = 37$, $\gamma = 27$
14.	16·98	9·95	20·05	6·66	Egg, Vogel
	17	10	20	6	$\beta = 50$, $\varepsilon = 50$
15.	16·74	10·01	19·99	5·51	Arendal, Vogel
	16·74	10·00	20·00	6·00	$\varepsilon = 56·5$, $\beta = 43·5$
16.	16·51	10·08	19·92	9·13	Canzacoli, Vogel
	16·52	10·0	20·0	6·0	$\varepsilon = 62$, $\beta = 38$
17.	16·44	10·00	20·00	8·76	Paringu, Murgoci
	16·44	10	20	6	$\varepsilon = 64$, $\beta = 36$
18.	15·58	10·22	19·78	9·24	Arendal, Nordenskiöld
	15·99	10·26	19·86	6·00	$\varepsilon = 73·3$, $\beta = 13·5$, $\gamma = 13·2$
19.	19·37	8·12	21·88	8·77	Vesuv, braun, Weing.
	19·06	8·26	21·69	6·20	$\alpha = 63·3$, $\delta = 40$
20.	18·10	9·86	20·14	9·34	Zermatt, Vogel
	18·04	9·84	20·08	6·00	$\beta = 74$, $\varepsilon = 18$, $\delta = 8$
21.	17·58	9·68	20·33	6·39	Haslau, Vogel
	17·55	9·62	20·19	6·00	$\beta = 59$, $\varepsilon = 22$, $\delta = 19$
22.	17·40	9·81	20·19	3·91	Tennberget, Weibull
	17·40	9·80	20·20	6·00	$\beta = 43·5$, $\varepsilon = 44·9$, $\alpha = 12$

	Si	Al	R	H'	
23.	17·34	9·59	20·41	5·36	Ecker, Vogel
	17·24	9·52	20·24	6·00	$\beta = 50$, $\varepsilon = 26$, $\delta = 24$
24.	17·26	9·68	20·33	9·33	Vesuv, gelblich, Weing.
	17·24	9·70	20·24	6·00	$\beta = 50$, $\varepsilon = 30$, $\delta = 20$
25.	16·89	9·60	20·40	9·53	Vaticha, Mauzelius
	16·85	9·58	20·46	6·06	$\varepsilon = 39$, $\beta = 36$, $\delta = 26$
26.	16·87	9·90	20·10	5·52	Vesuv, Jannasch
	16·87	9·90	20·10	6·00	$\varepsilon = 49·7$, $\beta = 44·5$, $\delta = 6$
27.	16·47	9·69	20·30	8·21	Cziklowa, Vogel
	16·45	9·60	20·38	6·00	$\varepsilon = 49$, $\beta = 31$, $\delta = 20$
28.	16·44	9·56	20·44	8·98	Concepcion, Dittrich
	16·45	9·60	20·38	6·00	$\varepsilon = 49$, $\beta = 31$, $\delta = 20$
29.	16·26	8·01	20·99	5·45	Ecker, Stenberg
	16	8	21	6	$\delta = 100$
30.	16·18	8·31	21·69	8·04	Harstigen, Mauzelius
	16·40	8·32	21·34	6·12	$\delta = 94$, $\beta = 4$, $\varepsilon = 4$
31.	15·88	8·98	21·05	3·83	Wilui, Weing. u. Jannasch
	15·98	9·00	21·00	6·12	$\delta = 60$, $\varepsilon = 40$, $\alpha = 2$

Prozentische Berechnung.

Daß die Ergebnisse der Analysen mit der Berechnung nach den aufgestellten Formeln harmonieren, zeigt sich am deutlichsten, wenn erstere mit den prozentischen theoretischen Zahlen verglichen werden. Es wird genügen, wenn im folgenden einige Analysen, welche weiter auseinanderliegenden Verhältnissen entsprechen, herangezogen werden. Die Analysen 10. und 11. für Ala und Monzoni samt deren Berechnung sind schon früher angeführt worden. Bezüglich der Reduktion der Analysen gilt das vorher Gesagte. Zuerst mögen die aus den fünf Formeln

$$A = Si_{20}Al_8\,R_{21}H_6O_{76},\quad B = Si_{19}Al_{10}R_{20}H_6O_{76},$$
$$C = Si_{18}Al_{12}R_{19}H_6O_{76},\quad D = Si_{16}Al_8\,R_{21}H_6O_{68},$$
$$E = Si_{15}Al_{10}R_{20}H_6O_{68}$$

berechneten Prozente aufgezählt werden:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
SiO_2	42·37	40·45	38·52	37·04	34·91
Al_2O_3	14·36	18·04	21·76	15·69	19·72
CaO.....	41·37	39·60	37·80	45·20	43·28
H_2O	1·90	1·91	1·92	2·07	2·09

2. Almunge, Mauzelius.

	An. reduz.	ber.	Δ	
SiO_2....	38·93	38·90	03	*A* 10, *C* 90 %
Al_2O_3 ...	20·57	21·02	−45	Den Alkalien, zusammen
CaO....	38·21	38·16	05	0·99 %, entsprechende
H_2O	2·15	1·92	23	Menge CaO eingesetzt
	99·86	100		

6. Cziklowa, Weibull.

Die Analyse gibt den geringsten Mg-Gehalt an.

	Derselbe	Mg-frei ber.		Die An.	mit Mg ber.	
SiO_2....	38·19	38·49	−30	38·62	39·03	−41
Al_2O_3 ...	18·98	19·29	−31	19·19	19·62	−43
CaO	39·76	40·25	−49	36·28	36·68	−40
MgO ...	—	—	—	2·81	2·66	15
H_2O	2·70	1·97	73	2·73	2·01	72
	99·63	100		99·63	100	

B 51, *C* 21, *E* 28 % *B'* 50, *C'* 15, *E'* 35 %

10. Monzoni, 11. Ala, Renard und Ludwig. Schon vorher in anderer Form berechnet.

SiO_2	37·81	37·64	37·80	01	−16	*B* 52·2
Al_2O_3....	18·69	18·95	18·85	−16	10	*E* 47·8
CaO	41·04	41·32	41·36	−32	−04	
H_2O.....	2·14	2·90	1·99	15	91	
	99·68	100·81	100			

18. Arendal, Nordenskiöld.

SiO_2	35·57	35·45	12	*C* 15, *E* 85
Al_2O_3 ...	19·77	20·03	−26	Der 1·98 entsprechende
CaO	41·98	42·46	−48	Betrag von B_2O_3 mit
H_2O	3·15	2·06	1·09	Al_2O_3 vereinigt
	100·47	100		

19. Vesuv, braun, Weing.

SiO_2	40·29	40·08	21	*A* 57, *D* 43
Al_2O_3 ...	14·30	14·93	−63	Der 4·28 entsprechende
CaO	43·46	43·02	44	Betrag von TiO_2 mit
H_2O	2·73	1·97	76	SiO_2 vereinigt
	100·78	100		

27. Cziklowa, Vogel, 28. Concepcion, Dittrich.

SiO_2	36·84	36·67	36·59	25	08	*B* 24
Al_2O_3 ...	18·37	18·07	18·67	−30	−60	*D* 16
CaO	42·71	42·77	42·70	01	07	*E* 60
H_2O	2·59	2·88	2·04	55	84	
	100·51	100·39	100			

29. Ecker, Stenberg.

SiO_2	37·18	37·04	14	*D* 100
Al_2O_3 ...	15·51	15·69	−18	Fluor 1·97% als HO be-
CaO	44·62	45·20	−58	rechnet
H_2O	1·87	2·07	−28	
	99·18	100		

30. Harstigen, Mauzelius.

SiO_2	36·36	37·04	−68	*D* 100
Al_2O_3 ...	15·82	15·69	13	Fluor 1·99% als HO be-
CaO	45·99	45·20	79	rechnet
H_2O	2·47	2·07	40	
	100·64	100		

31. Wilui, Weing. und Jannasch.

SiO_2	36·25	36·19	06	*D* 60, *E* 40
Al_2O_3 ...	17·37	17·30	07	Boroxyd 2·81% entsprechendes Al_2O_3 mit letzterem vereinigt
CaO	45·00	44·43	57	
H_2O	1·42	2·08	−66	
	100·04	100		

Bei der prozentischen Berechnung ergeben sich demnach durchwegs Differenzen der Beobachtung und der Rechnung, welche die möglichen Fehler der einzelnen Bestimmungen der Analyse nicht überschreiten, wonach auch hier eine Bestätigung der vorher genannten Annahmen zu erkennen ist.

Wahrscheinliche Struktur der vier Verbindungen.

Im Vesuvian darf als konstantes Glied Granatsubstanz $Si_3Al_2R_3O_{12} = Gr$ angenommen werden, welche von Silikaten von viererlei Zusammensetzung begleitet ist:

A. $Si_{20}Al_8R_{21}H_6O_{76} = 4\,Gr.Si_8R_9H_6O_{28} =$
$= 4\,Gr.2\,Si_2R_3H_2O_2.Si_4R_3H_2O_{12}$

C. $Si_{18}Al_{12}R_{19}H_6O_{76} = 4\,Gr.Si_6Al_4R_7H_6O_{28} =$
$= 4\,Gr.2\,Si\,Al_2R_2O_8.Si_4R_3H_2O_{12}.$

D. $Si_{16}Al_8R_{21}H_6O_{68} = 4\,Gr.Si_4R_9H_6O_{20} =$
$= 4\,Gr.2\,Si\,R_3H_2O_6.Si_2R_3H_2O_8.$

E. $Si_{15}Al_{10}H_6O_{68} = 4\,Gr.Si_3Al_2R_8H_6O_{20} =$
$= 4\,Gr.2\,Si\,R_3H_2O_6.Si\,Al_2R_2H_2O_8.$

Die letzteren Silikate können durch bestimmte Zeichen zusammengefaßt werden: $Si_2R_3H_2O = S'$, $Si\,Al_2R_2H_2O_8 = A'$, $Si\,R_3H_2O_6 = E'$, $Si_4R_3H_2O_{12} = T'$. Dann gewinnen die vier Verbindungen die Gestalten:

$$A = 4\,Gr.2\,S'.T'$$
$$C = 4\,Gr.2\,A'.T'$$
$$D = 4\,Gr.2\,E'.S'$$
$$E = 4\,Gr.2\,E'.A'$$

S' entspricht dem ersten Anhydrid des Serpentinsilikates $Si_2Mg_3H_4O_9$ und A' dem ersten Anhydrid des Amesitsilikates $SiAl_2Mg_2H_4O_9$, die Verbindung E' wäre das siliciumärmere Derivat von S' in der Zusammensetzung analog dem Hemimorphit $SiZn_2H_2O_5$ und T' ist analog dem Talksilikat $Si_4Mg_3H_2O_{12}$ zusammengesetzt. Demnach wäre die Formel für sämtliche hier berechnete Vesuviane

$$4\,\mathrm{Gr}\,.\,\alpha(2S'+T')\,.\,\gamma(2A'+T')\,.\,\delta(2E'+S')+\varepsilon(2E'+A').$$

Dieselbe kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$4\,\mathrm{Gr}\,.\,(2\alpha+\varepsilon)S'\,.\,(2\gamma+\varepsilon)A'\,.\,(\alpha+\gamma)T'\,.\,(\delta+\varepsilon)2E'.$$

Hier gibt das zweite und dritte Glied die Zusammensetzung einer dem Orthochlorit analogen Mischung an, während das dritte und vierte ein Hydrosilikat von wechselnder Zusammensetzung andeutet. Da von den Faktoren α, γ, δ, ε gewöhnlich zwei bis drei $=0$ sind, so gestaltet sich im einzelnen Falle die Formel nicht so kompliziert als es anfänglich scheint.

In bezug auf die Struktur der einzelnen Gruppen mag hier bemerkt werden, daß nach meinen Beobachtungen an der aus Grossular entstehenden Kieselsäure,[1] welcher die Zusammensetzung $Si_3H_4O_8$ zukommt, für den Grossular, wenn O durch einen Strich — bezeichnet wird, die Struktur:

$$\begin{array}{c}\overline{\mathrm{Al}}-\mathrm{Ca}-\overline{\mathrm{Si}}-\mathrm{Si}-\overline{\mathrm{Si}}-\mathrm{Ca}-\overline{\mathrm{Al}}\\ \| \\ \mathrm{Ca}\end{array}$$

angenommen wurde. Man könnte aber auch eine Addition von Aluminat und Silikat für möglich halten:

$$\begin{array}{c}\mathrm{Ca}=\mathrm{Si}=\mathrm{Si}=\mathrm{Si}=\mathrm{Ca}\\ \underline{\mathrm{Al}}-\mathrm{Ca}-\underline{\mathrm{Al}}\end{array}$$

In beiden Fällen hat der Bau einen monosymmetrischen Charakter.

[1] Diese Sitzungsber., 105, Abt. I (1906), 233.

Bezüglich der übrigen Gruppen ist zu bemerken, daß der Vesuvian beim Zersetzen mit Salzsäure entweder bloß unlösliche Kieselsäure oder außer dieser einen kleinen Teil von löslicher Kieselsäure liefert, wie letzteres bei der Zersetzung des Vesuvians von Cziklowa beobachtet wurde. Nach der vorher angestellten Berechnung enthielte dieser eine untergeordnete Menge von der Gruppe E', die für sich die lösliche Orthokieselsäure geben würde. Die übrigen Gruppen können Metakieselsäure oder eine höher zusammengesetzte Kieselsäure von dem gleichen Wassergehalt liefern. Dem entspricht die wahrscheinliche Struktur:

```
            S'                                      A'

H — R — Si    Si — R — H          H — Mg — Al — Al — Mg — H
         \   /                                  \   /
           R                                     Si

            T'                                      E'

H — R — Si — Si — Si — R — H          H — R — Si — R — H
              ||                                 ||
              R                                  R
```

Auch die wahrscheinliche Struktur dieser Verbindungen zeigt einen monosymmetrischen Charakter.

Beziehungen der chemischen Zusammensetzung zu einzelnen physikalischen Eigenschaften.

Im vorigen wurde gezeigt, daß die aus den Analysen abgeleiteten Formeln eine Gliederung nach dem Schema $4\,A : B$ gestatten, wie dies bei vielen holoedrisch tetragonalen Verbindungen eintritt. Versucht man sich von der räumlichen Anordnung der Atome im Vesuviankrystall ein Bild zu gestalten, so würde das erste Glied 4 Gr eine tetrasymmetrische Gruppierung nach Ebenen parallel 001 angeben, wobei den einzelnen der vier Komponenten $Si_3Al_2Ca_3O_{12}$ jedem für sich eine monosymmetrische Anordnung zukäme. Dies entspricht einer holoedrisch-tetragonalen Krystallform. Das zweite Glied

der allgemeinen Formel besteht aus monosymmetrischen Komponenten und auch die gesamte Gruppe folgt dem Typus $2A:B$, dem eine monosymmetrische Anordnung entspricht.

Wie man sich die Zufügung dieser Gruppe an die vorgenannte tetrasymmetrische zu denken habe, ist schwer zu sagen. Entweder kann sie mit ihrer Symmetrieachse parallel der Hauptachse des Systems gestellt sein oder auch wiederum parallel der Endfläche. In beiden Fällen bekäme der Krystall außer dem tetrasymmetrischen einen zum Teil monosymmetrischen Bau.

Eine untergeordnete Monosymmetrie macht sich in der Tat an den Formen der Vesuviankrystalle öfter bemerkbar. Die von Zepharovich publizierten Krystallbilder,[1] welche nach der Natur gezeichnet sind, geben an Krystallen vom Vesuv, der Mussa-Alpe und von Zermatt Flächen der Formen $\vartheta = (113)$, ferner $z = (211)$ und $q = (833)$ sowohl bezüglich ihrer Größe als ihrer Verteilung oft in monosymmetrischer Anordnung an, ebenso an Krystallen von Zermatt bezüglich der Flächen $o = (101)$ und w (711), die hier nur mit der Hälfte der Flächenzahl ausgebildet erscheinen.

Daß Platten von Vesuviankrystallen gewöhnlich eine deutliche Zweiachsigkeit wahrnehmen lassen, ist von Breithaupt, Madelung, Descloizeaux und anderen Beobachtern konstatiert worden und es bleibt zu wünschen, daß die Orientierung der Achsenebene an Krystallen, die obige monosymmetrische Flächenverteilung zeigen, ermittelt würde.

Eine an den Krystallen öfter wahrgenommene fremdartige Erscheinung ist die Schaligkeit derselben, wobei eine Zuwachsschichte oder mehrere solche fehlen oder zu fehlen scheinen. Bisweilen ist nun die äußerste Zuwachsschicht erhalten, die einen Balg darstellt, welcher durch fremde Stoffe ausgefüllt wird. Oft sind die Zwischenräume der Schichten durch andere Minerale ersetzt. Die Schaligkeit kann dadurch hervorgerufen sein, daß Zwischenschichten bloß aus einem feinen Netz von Vesuvian bestehen, in welchem fremdes Material eingebettet ist. Wenn aber die Schaligkeit durch Zersetzung oder Auf-

---

[1] Diese Sitzungsber., 49 (1864), 6.

lösung von Vesuviansubstanz hervorgerufen ist, so kann dies damit erklärt werden, daß ursprünglich, also beim Wachsen des Krystalls, abwechselnd siliciumreichere Schichten, die widerstandsfähiger sind, und siliciumärmere abgesetzt wurden. Zu den letzteren würden solche gehören, die viel von den Verbindungen $Si_{16}Al_8Ca_{21}H_6O_{68}$ und $Si_{15}Al_{10}Ca_{20}H_6O_6$ enthalten, da beide die Komponente $E' = SiCa_3H_2O_{68}$ enthalten, die als ein Orthosilikat viel leichter zersetzbar ist als die übrigen Komponenten.

Übersicht.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildeten die von E. Ludwig und A. Renard ausgeführten Analysen der Vesuviane von Ala und Monzoni mit dem Verhältnis $Si_{17}Al_{10}Ca_{20}H_6O_{72}$. Andere Analysen ergaben einen größeren oder geringeren Gehalt an Silicium und auch ein Schwanken der übrigen Zahlen.

Sämtliche ausgewählte Analysen lassen sich als isomorphe Mischungen betrachten, in welchen die Gruppen $Si_{12}Al_8Ca_{12}O_{48} = 4\,Gr$, ferner $Si_2R_3H_2O_8 = S'$, dann $SiAl_2R_2H_2O_8 = A'$, auch $Si_4R_3H_2O_{12} = T'$ und $SiR_3H_2O_6 = E'$ unterschieden werden können. Die einzelnen der bezeichneten Silikate sind bekannten Verbindungen aus der Chlorit- und Serpentinreihe analog, jedoch von geringerem Wassergehalt. Für alle Vesuviane gilt die Formel

$$4\,Gr \,.\, \alpha(2\,S'+T') \,.\, \gamma(2\,A'+T') \,.\, \delta(2\,E'+S') \,.\, \varepsilon(2\,E'+A'),$$

wo $\alpha+\gamma+\delta+\varepsilon = 1$. Gewöhnlich sind zwei bis drei dieser Faktoren $= 0$, wodurch die Formel sich vereinfacht. Für die zuerst angeführten Vesuviane ist $\gamma = 1/2$ und $\delta = 1/2$. Die Granatsubstanz Gr überwiegt bei weitem, ihr Gewicht beträgt ungefähr das Doppelte der übrigen Silikate.

Die aus der Formel berechneten Werte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den aus den Analysen abgeleiteten Verhältnissen, dasselbe zeigt sich bei der prozentischen Berechnung.

Für das erste Glied 4 Gr läßt sich eine tetrasymmetrische Anordnung der Atome nach Ebenen parallel der Endfläche

annehmen, während die begleitenden Verbindungen einen monosymmetrischen Charakter zeigen. Die Ausbildung der Krystalle und das optische Verhalten deuten ebenfalls auf eine untergeordnete Monosymmetrie des Krystallbaues.

Die am Vesuvian öfter beobachtete Schaligkeit der Krystalle läßt sich durch die chemisch verschiedene Zusammensetzung der Anwachsschichten erklären.